

4/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009049139

WPI Acc No: 1992-176512/199222

XRAM Acc No: C92-080890

Graft copolymers for thermoplastic resin compsns. contg. them - have increased light transmittance and excellent ability to be coloured with

pigments, impact resistance, mouldability, flowability, etc.

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR)

Inventor: ITOH M; IWASAKI T; YAMAMOTO N; YANAGASE A

Number of Countries: 009 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 486853	A1	19920527	EP 91118438	A	19911029	199222 B
AU 9186764	A	19920507	AU 9186764	A	19911028	199227
CA 2054303	A	19920501	CA 2054303	A	19911028	199229
JP 5025228	A	19930202	JP 91284697	A	19911030	199310
US 5219932	A	19930615	US 91784886	A	19911030	199325
AU 644230	B	19931202	AU 9186764	A	19911028	199404
EP 486853	B1	19950315	EP 91118438	A	19911029	199515
DE 69108180	E	19950420	DE 608180	A	19911029	199521
			EP 91118438	A	19911029	
JP 2912746	B2	19990628	JP 91284697	A	19911030	199931
CA 2054303	C	20021119	CA 2054303	A	19911028	200304

Priority Applications (No Type Date): JP 9141846 A 19910307; JP 90290872 A

19901030

Cited Patents: EP 332188; EP 349845

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 486853	A1	E	25	C08F-285/00	
Designated States (Regional): BE DE FR GB NL					
AU 9186764	A			C08F-283/12	
CA 2054303	A			C08L-083/10	
JP 5025228	A		17	C08F-285/00	
US 5219932	A		10	C08L-051/04	
AU 644230	B			C08F-283/12	Previous Publ. patent AU 9186764
EP 486853	B1	E	25	C08F-285/00	
Designated States (Regional): BE DE FR GB NL					
DE 69108180	E			C08F-285/00	Based on patent EP 486853
JP 2912746	B2		18	C08F-285/00	Previous Publ. patent JP 5025228
CA 2054303	C	E		C08L-083/10	

Abstract (Basic): EP 486853 A

A graft copolymer is obtained by graft-polymerising one or more vinyl monomers onto a cpd. rubber in which a modified polyorganosiloxane rubber is obtained by radical polymerisation or one or more polyfunctional unsatd. cpds. having at least one (meth)acryloyloxy gp. or having a cyanuric acid or isocyanuric acid skeleton in the presence of a polyorganosiloxane rubber, and a polyalkyl (meth)acrylate rubber have been inseparably entangled with

each other.

A thermoplastic resin compsn. comprising as main constituents the above graft copolymer and at least one thermoplastic resin selected from vinyl (co)polymer resins obtained by (co)polymerising one or more vinyl monomers selected from aromatic alkenyl cpds., methacrylates, acrylates and vinyl cyanide, modified polyphenylene ether resins comprising polyphenylene ether and polystyrene resins, and polyvinyl chloride, polyamide, polycarbonate, polyester, polyphenylene sulphide, polysulphone, polyetherimide and polyolefin resins is also claimed.

The thermoplastic resin is a modified polyphenylene ether resin or a polyvinyl chloride resin.

ADVANTAGE - The graft copolymer has an increased total light transmittance. The resin compsn. is excellent in its ability to be coloured with pigments, impact resistance, mouldability, flowability etc. and produces moulded prods. of good appearance

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 486853 B

A graft copolymer obtained by graft-polymerising one or more kinds of vinyl monomer onto a compound rubber in which a modified polyorganosiloxane rubber obtained by radical polymerisation of one or more kinds of monomer selected from the group consisting of a polyfunctional unsaturated compound having at least one (meth)acryloyloxy group and a polyfunctional unsaturated compound having a cyanuric acid or isocyanuric acid skeleton in the presence of a polyorganosiloxane rubber, and a polyalkyl (meth)acrylate rubber have been inseparably entangled with each other.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5219932 A

The graft copolymer is obtd. by graft-polymerising vinyl monomer(s)

(I) onto a cpd. rubber obtd. by inseparably entangling a polyalkyl (meth)acrylate- and a modified polyorganosiloxane-rubber, and the modification is obtd. by radical polymerisation of 1-15 pts. wt. of monomer(s) of polyfunctional unsatd. cpd. having (meth)acryloyloxy gp(s). and polyfunctional unsatd. cpd. having a (iso)cyanuric acid skeleton on the presence of a polyorganosiloxane rubber.

Pref. proportion of cpd. rubber is 30-90 wt.% and the proportion of the vinyl monomer is 10-70 wt.% wrt. graft copolymer.

Pref. (I) is (2-methyl) styrene, vinyl toluene, methyl- or 2-ethyl-methacrylate, (m)ethyl or butyl-acrylate, (meth)acrylic acid, acrylonitrile and methacrylonitrile.

USE - Mouldable thermoplastic resins are prep

Dwg.0/0

Title Terms: GRAFT; COPOLYMER; THERMOPLASTIC; RESIN; COMPOSITION; CONTAIN;

INCREASE; LIGHT; TRANSMITTANCE; ABILITY; COLOUR; PIGMENT; IMPACT;
 RESISTANCE; MOULD; FLOW
 Derwent Class: A14; A26
 International Patent Class (Main): C08F-283/12; C08F-285/00; C08L-
 051/04;
 C08L-083/10
 International Patent Class (Additional): C08F-291/02; C08L-025/04;
 C08L-051/00; C08L-051/06; C08L-051/08; C08L-071/12; C08L-101/00;
 C08F-220-00; C08F-285/00
 File Segment: CPI
 Manual Codes (CPI/A-N): A04-F06B; A06-A00D; A07-A04F; A10-C03
 Plasdac Codes (KS): 0003 0004 0007 0009 0013 0016 0020 0031 0037 0042
 0043
 0060 0106 0150 0203 0206 0209 0211 0218 0224 0226 0232 0233 0248 0297
 0298 0304 0305 0306 0368 0374 0375 0376 0493 0494 0500 0501 0529 0535
 0536 0759 1150 1171 1227 1279 1280 1283 1285 1291 1292 1306 1309 1323
 1355 1359 1403 1462 1804 1920 1948 1971 2023 2028 2031 2066 2099 2105
 2121 2148 2152 2161 2208 2210 2276 2310 2315 2321 2327 2330 2368 2380
 2386 2394 2462 2465 2467 2504 2541 2544 2545 2559 2560 2562 2577 2585
 2589 2595 2617 2654 3011 3012 3033 3160 3179
 Polymer Fragment Codes (PF):
 001 014 02& 028 030 032 034 037 038 040 041 046 05- 050 051 055 056
 06-
 061 062 063 07- 072 074 075 076 077 08& 081 082 09& 09- 130 133
 135
 136 141 143 144 147 148 15& 15- 151 153 155 156 157 158 163 166
 169
 17& 170 173 18- 192 193 213 214 216 225 229 264 266 267 268 27&
 27-
 271 305 307 314 318 324 342 344 346 357 364 365 368 369 38- 392
 393
 397 398 402 403 408 409 415 417 42- 436 437 44& 456 458 461 463
 476
 512 514 516 518 523 546 55- 551 556 575 583 589 596 679 684 688
 691
 010 015 020 020 020 021 021 022 022 023 023 024 029 029 030 030
 030
 036 037 037 037 049 049 050 050 052 053 053 075 115 117 122 127
 128
 128 128 129 129 130 130 132 135 135 140 146 180 192 194 197 202
 202
 203 206 209 210 212 214 215 216 220 221 227 231 231 232 232 233
 236
 238 238 239 246 246 246 250 254 254 254 255 256 256 257 258 258
 259
 261 265 301 303 316 317
 Derwent Registry Numbers: 0195-U; 0389-U; 1169-U; 1729-U; 2057-U; 5081-
 U;
 5085-U; 5127-U; 5325-U
 ?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-25228

(43) 公開日 平成5年(1993)2月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 285/00	MQX	7142-4J		
291/02	MRB	7142-4J		
C 0 8 L 25/04	LDW	9166-4J		
	LED	9166-4J		
51/00	LKS	7142-4J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全17頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-284697	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月30日	(72) 発明者	山本 直己 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-290872	(72) 発明者	柳ヶ瀬 昭 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平2(1990)10月30日	(72) 発明者	岩崎 直史 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 若林 忠
(31) 優先権主張番号	特願平3-41846		
(32) 優先日	平3(1991)3月7日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色性に優れた熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 ポリオルガノシロキサンゴム存在下で特定の多官能性単量体を重合して得られる変性ポリオルガノシロキサンゴムと、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとが分離不可能に相互に絡み合っている複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体、並びにこのグラフト共重合体と熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 ポリオルガノシロキサンゴムを用いたグラフト共重合体の顔料着色性が大幅に改良された。また、このグラフト共重合体と熱可塑性樹脂とのブレンド物は、顔料着色性、耐衝撃性、成形性、流動性等に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサングム存在下で少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性不飽和化合物及びシアヌル酸又はイソシアヌル酸骨格を有する多官能性不飽和化合物から選ばれる1種以上の多官能性単量体をラジカル重合して得られる変性ポリオルガノシロキサングムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとが分離不可能に相互に絡み合っている複合ゴムに、1種以上のビニル系単量体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体。

【請求項2】 請求項1記載のグラフト共重合体および熱可塑性樹脂を主構成成分として含有する着色性に優れた熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂が、ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリスチレン樹脂の混合物である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 前記熱可塑性樹脂が、塩化ビニル系樹脂である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂が、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物からなる群より選ばれる1種以上のビニルモノマーを(共)重合させて得られるビニル系(共)重合体樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、およびポリオレフィン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた顔料着色性を有する複合ゴム系グラフト共重合体、並びに該複合ゴム系グラフト共重合体と熱可塑性樹脂とを主成分とする優れた顔料着色性を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 塩化ビニル系樹脂は種々の優れた化学的性質、物理的性質を有しかつ安価であるため、合成樹脂の中でも大量に生産され広範囲に使用されている樹脂である。しかし、塩化ビニル系樹脂の成形物は衝撃に対して脆いという大きな欠点を有しているため、この欠点の克服のため多大の努力が払われ、数多くの技術改良がなされて来た。

【0003】 例えばゴム状エラストマーにスチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル等の単量体をグラフト重合して得られるグラフト共重合体を塩化ビニル系樹脂に混合する方法(特公昭56-22339号公報、同57-26536号公報、同60-27689号公報等)があり、既にこのようなグラフト共重合体が塩化ビニル系樹脂用耐衝撃性改質剤として市販されており、塩化ビニル系樹脂製品の用途拡大に大きく貢献している。

【0004】 しかし、塩化ビニル系樹脂の耐衝撃性を改良するのにこれらの耐衝撃性改質剤を比較的多く配合する必要がある、そうすると塩化ビニル樹脂本来の優れた性質を損なう場合も生じるので、少ない添加量で高い耐衝撃性を発現させる塩化ビニル系樹脂用耐衝撃性改質剤の開発が要請され、これに対応するものとして特開平1-279954号公報にシリコーン・アクリル複合ゴムが提案されている。

【0005】 また、他の熱可塑性樹脂においても、これまで耐衝撃性を高めるために、種々の努力が重ねられてきた。その中でゴム層のTgに着目し、できるだけ低いTgを有したゴムを耐衝撃性樹脂のゴム層とする手法が開発され、ゴムとしてポリオルガノシロキサングムが利用されてきた。このような例は、特開昭61-138654号公報に開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この方法では、ポリオルガノシロキサングムに由来する艶消し様の悪い表面外観を改良することができなかった。そこで、ポリオルガノシロキサングムとポリアクリルゴムとを複合ゴム化させ、更にビニル系単量体をグラフト重合させた複合ゴム系グラフト共重合体が、特開昭63-69859号公報などに開示されている。ところが、この複合ゴム系グラフト共重合体を耐衝撃性樹脂のゴム成分とした場合、顔料を添加したときの着色性が悪く、その改善が望まれていた。

【0007】 また、特開平1-230664号公報には、複合ゴム系グラフト共重合体をポリカーボネート、ポリエステル系樹脂のゴム成分とすると、顔料着色性が改善されることが開示されているが、十分満足のいくものではなく更なる改善が望まれていた。

【0008】 また、塩化ビニル系樹脂用耐衝撃性改質剤としての前述した特開平1-279954号公報のシリコーン・アクリル複合ゴムを用いたグラフト共重合体においても、耐衝撃性の発現効果に優れたものの、顔料による着色性に劣るという欠点があり、このため用途展開が制限される現状にあり、このような欠点のない、少ない添加量で高い耐衝撃性を発現させる改質剤が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】 そこで、顔料を添加したときの着色性について検討したところ、複合ゴム系グラフト共重合体の溶融賦形時の透明性と着色性とが相関を有することを見いだした。すなわち、複合ゴム系グラフト共重合体の全光線透過率が向上すれば、顔料を添加したときの着色性についても向上することを見いだした。

【0010】 また、複合ゴム系グラフト共重合体の全光線透過率の向上方法について検討したところ、ポリオルガノシロキサングム存在下で少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性不飽和化合物お

よびシアヌル酸又はイソシアヌル酸骨格を有する多官能性不飽和化合物から選ばれる1種以上の多官能性単量体をラジカル開始剤により重合させて変性ゴムを形成し、その後ポリアルキル(メタ)アクリレートゴムと複合ゴム化させた後、ビニル系単量体をグラフト重合することにより、全光線透過率が向上することを見だし本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明のグラフト共重合体は、ポリオルガノシロキサンゴム存在下で少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性不飽和化合物及びシアヌル酸又はイソシアヌル酸骨格を有する多官能性不飽和化合物から選ばれる1種以上の多官能性単量体をラジカル重合して得られる変性ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとが分離不可能に相互に絡み合っている複合ゴムに、1種以上のビニル系単量体をグラフト重合させて構成される。

【0012】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記グラフト共重合体および熱可塑性樹脂を主構成成分として含有して構成される。

【0013】

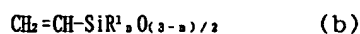
【作用】本発明に用いられるポリオルガノシロキサンゴムは、オルガノシロキサンおよび架橋剤(1-1)を用いて乳化重合により調製することができ、その際更にグラフト交差剤(2-1)を併用することもできる。

【0014】オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種の環状体が使用でき、好ましく用いられるのは3〜6員環である。例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルトetraフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。これらの使用量は、ポリオルガノシロキサンゴム成分中50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。

【0015】架橋剤(1-1)としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、すなわち3つまたは4つのアルコキシ基を有する化合物が用いられ、その具体例としてトリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。

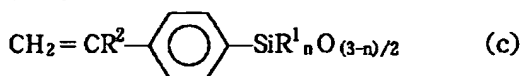
【0016】特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤(1-1)の使用量は、ポリオルガノシロキサンゴム成分中0.1〜30重量%が好ましい。

【0017】グラフト交差剤(2-1)としては、次式

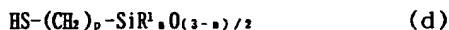


【0018】

【化1】



または



(式中、R¹はメチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を、R²は水素原子またはメチル基、nは0、1または2、pは1〜6の整数を示す。)で表される単位を形成しうる化合物が用いられる。

【0019】これらの中では、式(a)の単位を形成しうる(メタ)アクリロイルオキシシロキサンは、グラフト効率が高いため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。

【0020】なお、式(a)の単位を形成しうるものとしては、メタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、β-メタクリロイルオキシエチルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、δ-メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0021】式(b)の単位を形成しうるものとしてはビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン等を例示でき、式(c)の単位を形成し得るものとしては4-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、4-ビニルフェニルトリメトキシシラン等を例示でき、式(d)の単位を形成しうるものとしてはγ-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン等を例示できる。

【0022】グラフト交差剤(2-1)の使用量は、ポリオルガノシロキサンゴム成分中0〜10重量%が好ましい。

【0023】このポリオルガノシロキサンゴムの製造法は、例えば米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明においては、例えばオルガノシロキサンと架橋剤(1-1)および所望によりグラフト交差剤(2-1)の混合液を、アルキルベンゼンスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合する方法により製造することが好ましい。

【0024】アルキルベンゼンスルホン酸は、オルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩などを併用するとグラフト重合を行う際にポリマーを安定的に維持するのに効果があるので好ま

5

しい。高温下または低温下での重合を行った後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液により中和し重合を停止させる。

【0025】本発明においては、このようにして得られたポリオルガノシロキサンゴムラテックスの存在下に、少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性不飽和化合物およびシアヌル酸またはイソシアヌル酸骨格を有する多官能性不飽和化合物から選ばれる1種以上の多官能性単量体をラジカル開始剤により重合させる。

【0026】少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性不飽和化合物としては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレートおよび1,4-ブチレングリコールジアクリレート等が挙げられる。また、シアヌル酸又はイソシアヌル酸骨格を有する多官能性不飽和化合物としては、例えばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等を例示できる。

【0027】上記多官能性単量体の使用量は、ポリオルガノシロキサンゴム100重量部に対して、1~15重量部が好ましい。1重量部未満では複合ゴム系グラフト共重合体の透明性が不十分であり、顔料の着色性を良好にしない。また、15重量部を超えて使用すると、ポリオルガノシロキサンゴムのゴム弾性が低下し、耐衝撃性が低下する。

【0028】これらの多官能性単量体は、ラジカル重合によりポリオルガノシロキサンゴムと結合されるが、このラジカル重合は、通常の方法による。すなわち、過酸化剤を用いる方法、アゾ系開始剤を用いる方法、酸化剤・還元剤を組み合わせたレッドックス系開始剤を用いる方法などが使用できる。この中でも、レッドックス系開始剤を用いる方法が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。このようにして多官能性単量体で変成されたポリオルガノシロキサンゴムに、次いでアルキル(メタ)アクリレート等のポリアルキル(メタ)アクリレートゴムの構成成分を反応させて複合ゴムを形成する。ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の重合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサンゴムのラテックス中へアルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(1-2)及び所望によりグラフト交差剤(2-2)を添加し、ポリオルガノシロキサン系ゴム粒子へ含浸させた後、通常の方法でラジカル重合開始剤を作用させて行えばよい。重合の進行とともにポリオルガ

6

ノシロキサンゴムの架橋網目に相互に絡んだポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴムの架橋網目が形成され、実質上分離できない様に一体化したポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とからなる複合ゴムのラテックスが得られる。

【0029】アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、n-ラウリルメタアクリレート等のアルキルメタアクリレートが挙げられ、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0030】架橋剤(1-2)としては、反応性の近似した重合性不飽和結合を2つ以上有する化合物が使用され、例えばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

【0031】グラフト交差剤(2-2)は、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム製造のための重合時に他の成分と共に重合してゴム中に組み込まれるが、その際に少なくとも一部の重合性不飽和基が反応せずに残存し、その後のグラフト重合時にその残存した不飽和基がグラフト枝構成成分と共に重合できるような互いに反応性の異なる重合性不飽和基を2つ以上有するモノマーであり、例えばアリルメタクリレート、シアヌル酸又はイソシアヌル酸骨格を有する多官能性不飽和化合物が挙げられる。アリルメタクリレートはポリアルキル(メタ)アクリレートゴム重合時に反応性の低い方の重合性不飽和基の一部も反応して架橋結合を形成し、未反応の重合性不飽和基がグラフト重合時に反応してグラフト結合を形成するので架橋剤とグラフト交差剤の両方の機能を果たすことができる。

【0032】これら架橋剤(1-2)およびグラフト交差剤(2-2)は、それぞれ単独または二種以上併用して用いられる。これら架橋剤およびグラフト交差剤の使用量は各々ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中0.1~10重量%であり、0.2~5重量%であることが好ましい。アリルメタクリレートのみで架橋剤とグラフト交差剤を兼ねさせる場合は0.2~20重量%用いればよい。

【0033】また、変性ポリオルガノシロキサンゴムと、複合ゴム化させるポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとの割合は、変性ポリオルガノシロキサンゴムを100重量部に対してポリアルキル(メタ)アクリレートゴムを5~90重量部の範囲とすることが好ましい。

【0034】本発明の実施に際しては、ポリオルガノシロキサンゴムとして主骨格がジメチルシロキサンの繰返し単位を有するゴムを用い、アリルメタクリレートを

7

ポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分の主骨格が
n-ブチルアクリレートに由来する繰返し単位を有する
複合ゴムを用いることが、特に好ましい。

【0035】このようにして得た複合ゴムはビニル単量
体とグラフト共重合可能であり、ポリオルガノシロキサ
ン系ゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴ
ム成分とが強固に絡み合っている（一体化している）た
めに、アセトンやトルエン等の通常の有機溶剤では抽出
分離できない。この複合ゴムとしてはトルエンで90℃
で12時間抽出して測定した時のゲル含量が80%以上
のものであることが好ましい。

【0036】本発明においては、このようにして調製し
た複合ゴムに、一種以上のビニル系単量体をグラフト重
合し、複合ゴム系グラフト共重合体（以下、グラフト共
重合体と略記する）を得る。

【0037】ビニル系単量体としては、スチレン、 α -
メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル
化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメ
タクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリ
レート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等の
アクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸等の不
飽和カルボン酸；アクリロニトリル、メタクリロニトリ
ル等のシアン化ビニル化合物などの各種ビニル系単量体
が挙げられる。これらは、単独または二種以上を組み
合わせて用いられる。

【0038】本発明のグラフト共重合体における複合ゴ
ムとこれにグラフト重合させるビニル系単量体との割合
は、本発明のグラフト共重合体の重量を基準にして複合
ゴム30~90重量%、好ましくは40~85重量%であり、ビ
ニル系単量体10~70重量%、好ましくは15~60重量%
である。ビニル系単量体が10重量%未満では、グラフト共
重合体のグラフトポリマーとしての構造が十分でなく、
耐衝撃性の発現が、不十分となる傾向がある。また、70
重量%を超えるとゴム成分の含有量が少なく耐衝撃性の
発現が不良となる傾向がある。

【0039】本発明のグラフト共重合体は、上記ビニル
系単量体を複合ゴムのラテックスに加え、ラジカル重合
技術によって一段であるいは多段で重合させてグラフト
共重合体のラテックスを得、これを塩化カルシウムまた
は硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した水中に投入し、
塩析・凝固することにより分離回収することができる。

【0040】このようにして分離したグラフト共重合体
を乾燥した後、賦形する。この賦形の方法には、特に制
限がなく、通常のプレス、押し出しにより賦形できる。

【0041】このようにして得た本発明のグラフト共重
合体は優れた顔料着色性を有する耐衝撃性樹脂として単
独で使うことができるが、他の熱可塑性樹脂に混合
して用いることもできる。例えばポリフェニレンエーテ
ル樹脂及びポリスチレン樹脂と混合すると、優れた顔料

8

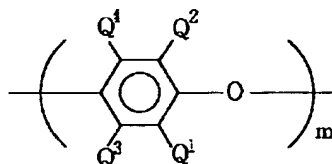
着色性を有する耐衝撃性のポリフェニレンエーテル樹脂
組成物を得ることができる。また、塩化ビニル系樹脂に
混合する場合には、顔料による着色性に優れた塩化ビ
ニル系樹脂用耐衝撃性改良剤として使用することができ
る。

【0042】また、このグラフト共重合体と混合するこ
とにより、優れた顔料着色性及び耐衝撃性が向上した熱
可塑性樹脂組成物が得られる他の熱可塑性樹脂として
は、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、
アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物からな
る群より選ばれる1種以上のビニルモノマーを（共）重
合させて得られるビニル系（共）重合体樹脂、ポリアミ
ド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹
脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスルホン
系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、およびポリオレフ
イン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱
可塑性樹脂が挙げられる。

【0043】本発明において用いられるポリフェニレン
エーテル樹脂とは、下記の式

【0044】

【化2】



（式中、 $Q^1 \sim Q^4$ は水素および炭化水素基からなる群から
それぞれ独立に選択され、 m は30以上の整数を示す。）

で表される単独重合体または共重合体である。

【0045】かかるポリフェニレンエーテル樹脂の具体
例としては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）
エーテル、ポリ（2,6-ジエチル-1,4-フェニレン）
エーテル、ポリ（2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン）
エーテル、ポリ（2-メチル-6-プロピル-1,4-
フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-
プロピル-1,4-フェニレン）エーテル、（2,6-ジメチ
ル-1,4-フェニレン）エーテルと（2,3,6-トリメチル
-1,4-フェニレン）エーテルとの共重合体、（2,6-
ジエチル-1,4-フェニレン）エーテルと（2,3,6-ト
リメチル-1,4-フェニレン）エーテルとの共重合体、
（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテルと（2,
3,6-トリエチル-1,4-フェニレン）エーテルとの共
重合体等が挙げられる。

【0046】特にポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニ
レン）エーテル、および（2,6-ジメチル-1,4-フェ
ニレン）エーテルと（2,3,6-トリメチル-1,4-フェ
ニレン）エーテルとの共重合体が好ましく、ポリ（2,6
-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテルが最も好まし
い。

9

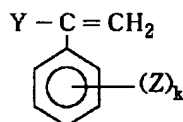
【0047】これらポリフェニレンエーテル樹脂は、あらゆる配合比率でポリスチレン樹脂に対して相溶性を有する。本発明において用いられるポリフェニレンエーテル樹脂の重合度は特に制限されるものではないが、25℃クロロホルム溶媒下での還元粘度が0.3～0.7dl/gのものが好ましい。0.3dl/g未満の還元粘度のものでは熱安定性が悪くなる傾向があり、0.7dl/gを超える還元粘度のものでは成形性が損なわれる傾向がある。

【0048】これらポリフェニレンエーテル樹脂は、単独でまたは二種以上混合して用いられる。

【0049】本発明において用いられるポリスチレン樹脂とは、下記の式

【0050】

【化3】



(式中、Yは水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基、Zはハロゲン原子、kは0または1～3の数を示す。)で表される芳香族ビニル系単量体の1種以上から構成される単独重合体もしくは共重合体または上記芳香族ビニル系単量体50重量%以上と共重合可能な他のビニル系単量体との共重合体である。

【0051】このポリスチレン樹脂の具体例としては、ポリスチレン、ポリクロロスチレン、ポリプロムスチレン、ポリ α -メチルスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-アクリロニトリル- α -メチルスチレン三元共重合体等が挙げられ、ポリスチレンが特に好ましい。

【0052】本発明のポリフェニレンエーテル系熱可塑性樹脂組成物においては、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(A) (以下、成分(A)と称する)、ポリフェニレンエーテル樹脂(B) (以下、成分(B)と称する)およびポリスチレン樹脂(C) (以下、成分(C)と称する)は、広い範囲の割合で組み合わせることができるが、全樹脂組成物の重量を基準にして、成分(A)が1～40重量%および成分(B)が10～75重量%および成分(C)が10～75重量%であるように構成されるのが好ましい。

【0053】成分(A)が1重量%未満では耐衝撃性の改善効果が不十分となる傾向があり、また40重量%を超えるとゴム成分の含量が高くなり過ぎ機械的強度が低下し、ポリフェニレンエーテル系樹脂としては使用しにくい。成分(B)が10重量%未満では耐熱性の付与が十分でない傾向があり、また75重量%を超えると流動特性が悪くなる傾向があり成形性が低下する傾向がある。ま

10

た、成分(C)が10重量%未満では成形性と耐熱性ととのバランスを取ることが困難となる傾向がある。

【0054】本発明に用いられる塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニル単独重合体、又は塩化ビニルと共重合し得る二重結合を少なくとも1個有する他のビニルモノマーと塩化ビニルとの共重合体をいい、共重合体中の他のビニルモノマーは50重量%以下、好ましくは45重量%以下である。この二重結合を少なくとも1個有する化合物の例としては、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸およびそのエステル、マレイン酸およびそのエステル、臭化ビニルならびにアクリロニトリルが挙げられる。これらの塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル単独または塩化ビニルと前記他のビニルモノマーとを、フリーラジカル触媒の存在下で単独重合または共重合することによって得られるものである。この塩化ビニル系樹脂の重合度は、通常、400～4500であり、特に400～1500が好ましい。

【0055】本発明の塩化ビニル系熱可塑性樹脂組成物においては成分(A)が全樹脂組成中2～40重量%の範囲で配合されていることが好ましい。2重量%未満では塩化ビニル系樹脂の衝撃強度改良効果が不充分となる傾向にあり、40重量%を超えて配合されていても耐衝撃性は良好であるが経済性に乏しくなる傾向にある。

【0056】本発明において用いられる芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる1種以上のビニルモノマーを(共)重合させて得られるビニル系(共)重合体樹脂の具体例としては、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリクロロスチレン樹脂、ポリプロムスチレン樹脂、ポリ α -メチルスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂、スチレン-メチルメタクリレート共重合体樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体樹脂、スチレン-マレイミド共重合体樹脂、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体樹脂、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体樹脂、メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体樹脂、スチレン-アクリロニトリル- α -メチルスチレン三元共重合体樹脂等が挙げられる。

【0057】本発明に用いられるポリアミド樹脂とは、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-および2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 3-および1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンなどの脂肪族、脂環族または芳香族ジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの脂肪族、脂環族または芳香族ジカルボン酸とから導かれるポリアミド； ϵ -カプロラクタム、 ω -ドデ

11

カラクタムなどのラクタム類の開環重合によって得られるポリアミド；6-アミノカブロン酸、1, 1-アミノウンデカン酸、1, 2-アミノドデカン酸などから得られるポリアミド、およびこれらの共重合体、またはブレンド物であり、工業的に安価かつ多量に製造されるナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン12、ナイロン6, 10、ナイロン4, 6およびこれらの共重合体、あるいはブレンド物が有用である。ナイロン6、ナイロン6, 6が特に好ましい。本発明に用いられるポリカーボネート樹脂とは、ビスフェノール類とホスゲンまたはジアリールカーボネートのようなカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。

【0058】ビスフェノール類としては、ビス(ヒドロキシアリール)アルカンが好ましく、例えば2, 2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパンなどが挙げられる。これらのビスフェノール類は、単独または混合して用いられる。

【0059】本発明に用いられるポリエステル系樹脂とは、ジカルボン酸またはジカルボン酸のアルキルエステルのような誘導体と、ジオールとの重縮合物によって得*

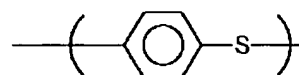
12

*られたものである。ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などが挙げられる。ジオールとしては、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオールなどが挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、およびこれらの共重合体、ならびにこれらのブレンド物が挙げられるが、本発明においてはポリブチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0060】本発明に用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂とは、下記録り返し単位：

【0061】

【化4】

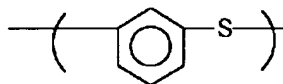


を70モル%以上有する重合度80~300の重合体である。共重合成分として

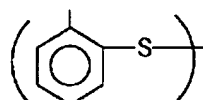
【0062】

【化5】

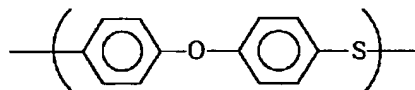
メタ結合



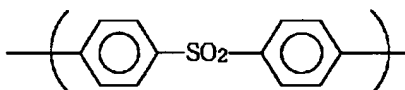
オルソ結合



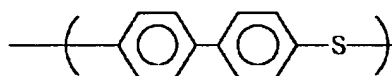
エーテル結合



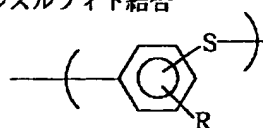
スルホン結合



ビフェニル結合



置換フェニルスルフィド結合



(式中、Rはアルキル基、ニトロ基、フェニル基、アルコキシ基、カルボン酸基またはカルボン酸の金属塩を示

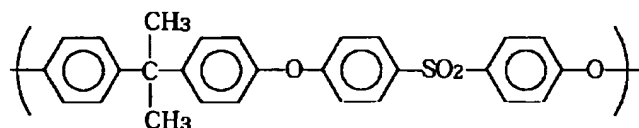
す)等の単位が挙げられるが、これらの共重合成分は10モル%以下が好ましい。

13

【0063】ポリスルホン系樹脂とは、 $-SO_2$ 基を含有するポリマーで芳香族系とオレフィン系に大別されるが、本発明では芳香族系を指す。例えば、ジクロロジフェニルスルホンの縮重合反応によって得られる下記繰り返し単位を有する重合体：

【0064】

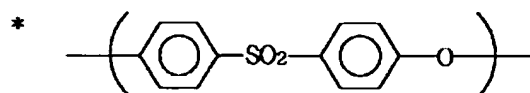
【化6】



*

【化7】

14



ジクロロジフェニルスルホンとビスフェノールAから得られる下記繰り返し単位を有する重合体：

【0065】

【化7】

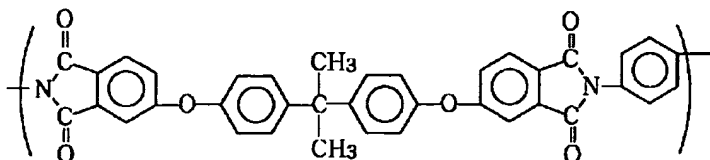
が挙げられる。一般に前者はポリエーテルスルホン樹脂と後者はポリスルホン樹脂と呼ばれており、これらは本発明に特に有用である。

【0066】本発明に用いられるポリエーテルイミド樹脂※

※脂とは、エーテル結合とイミド結合を持ち合わせた下記繰り返し単位を有する重合体：

【0067】

【化8】



である。本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂とは、ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるオレフィンの単独重合体だけでなく、オレフィンと共重合性二重結合を少なくとも1個有する化合物との共重合体であっても良い。この共重合性化合物としては、(メタ)アクリル酸およびそのエステル、マレイン酸およびそのエステル、無水マレイン酸などが挙げられる。これらの共重合性化合物は、10重量%以下の割合で共重合しているのが好ましい。また、ポリオレフィン系樹脂の重合度は、300~6000であることが好ましい。

【0068】熱可塑性樹脂と複合ゴム系グラフト共重合体との混合は通常の公知の混練機械によって行なわれる。このような機械としてはミキシングロール、カレンダーロール、パンパリーミキサー、押出機、ブロー成形機、インフレーション成形機等を挙げることができる。さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて繊維強化剤、充填剤、可塑剤、難燃剤、滑剤、顔料などを配合しうる。

【0069】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、実施例中『部』および『%』は、特に断らない限り『重合部』および『重量%』を意味する。

【0070】アイゾット衝撃強度の測定は、ASTM D258の方法によった。グラフト共重合体の全光線透過率は、1mm厚さの試片をプレス成形機にて製造し、この薄片の光線透過率を測定した。平均粒子径は、ラテックスを水で希釈したものを試料液として用い、準弾性光散乱法(NALVERN SYSTEM 4600、測定温度25℃、散乱角90

30

40

50

°)により測定。顔料着色性は、試料のグラフト共重合体にキャボット社製のカーボンブラック V-9を0.5部添加し、溶融賦形したのち射出成型により1/8"厚さの平板を成形し、JIS Z 8729 (L*a*b*表色系による物体色の表示方法)により測定した。なお、L*値は15以下が良好であり、20以上では実用上問題を生ずる場合があるとされている。グラフト重合に用いた複合ゴムのゲル含量は、トルエンで90℃、12時間抽出して求めた。

【0071】実施例1

テトラエトキシシラン 2部、γ-メタクリロイロキシプロピルジメトキシメチルシラン 0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物 100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをそれぞれ0.67部溶解した蒸留水 200部を上記混合シロキサンに加え、ホモミキサーにより10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーで200kg/cm²の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンゴムラテックス(以下、PDMSと略称する。)を得た。

【0072】この混合液を、コンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら80℃で5時間加熱した後室温で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.5に中和し、重合の完結したPDMS-1を得た。このラテックスのポリオルガノシロキサンゴムの重合率は、88.6%であり数平均粒子径は0.22μmであった。

【0073】このPDMS-1を84部採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコの中に入れ、蒸留水75部を加

え、窒素置換を行った後50℃に昇温し、アリルメタクリレート 1.5部および α -ブチルヒドロパーオキシド 0.1部の混合液を添加した。

【0074】 ついで、硫酸第一鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.3部および蒸留水10部の混合液を仕込み、ラジカル重合させ、その後内温60℃で1時間保持し、変性ポリオルガノシロキサンゴムを得た。

【0075】 次に、ブチルアクリレート24.5部、アリルメタクリレート0.50部、 α -ブチルヒドロパーオキシド 0.2部の混合液を60分間にわたって滴下し重合した。その後内温60℃で1時間保持し重合を完結し、複合ゴムを得た。

【0076】 この複合ゴムに、メチルメタクリレート50部と α -ブチルヒドロパーオキシド0.15部の混合液を90分間にわたって滴下し内温60℃で2時間保持し複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は99.5%でありグラフト共重合体の数平均粒子径は0.24 μ mであった。

【0077】 このラテックスを5%濃度の塩化カルシウム水溶液中へ、ラテックスと水溶液との比率が1:2となるように40℃で添加し、その後90℃まで昇温し凝固した。冷却した後ろ過分離し、80℃で一晩乾燥し粉末状のグラフト共重合体を得た。

【0078】 この乾燥されたグラフト共重合体を用いて、プレス成形機により1mm厚さの平板を製造した。また、この乾燥されたグラフト共重合体100部に、カーボンブラックV-9（キャボット社製）を0.5部添加し、二軸押出機（ZSK-30、商品名、ウエルナー&ファウドラ社製）により250℃で賦形した。

【0079】 得られたベレットを70℃で8時間乾燥した後、射出成形機（住友重機（株）製、プロマット）により1/8"厚さの平板およびアイゾット試片を成形した。

【0080】 1mm厚さの平板より、全光線透過率を測定し、63%であった。また、 $L^*a^*b^*$ に依る測色を行い、 $L^*=18.6$ $a^*=2.2$ $b^*=-0.6$ であった。更に、1/8"アイゾット衝撃強度は8.9 kg \cdot cm/cmであった。

【0081】 実施例2～7および比較例1～2

実施例1にて製造したPDMS-1を、表1に示した各種の多官能性単量体を用いて変性し、次いでブチルア

リレート、アリルメタクリレート、 α -ブチルヒドロパーオキシドの混合液を表1に示す量添加した。このようにして製造された複合ゴムに、メチルメタクリレート50部と α -ブチルヒドロパーオキシド0.15部の混合液を90分間にわたって滴下し内温60℃で2時間保持し複合ゴムへのグラフト重合を完了した。

【0082】 なお開始剤条件、重合条件などは実施例1に準じて行った。得られたグラフト共重合体の全光線透過率、カーボンブラック着色時の $L^*a^*b^*$ 、1/8"アイゾット衝撃強度を測定し、表1に示す結果を得た。

【0083】 変性に用いた多官能性単量体の量が、ポリオルガノシロキサンゴム100重量部に対して15重量部未満であれば、全光線透過率が50%以上となり、平板の透明性が良好でありしかも、 L^* が21以下となり黒色の発色性が良好であることが実施例2～3から分かる。これに対して、多官能性単量体を用いない場合、あるいは15重量部を超えて使用した場合には、比較例1～2に示すように、全光線透過率、 L^* 共に悪化した。

【0084】 また、多官能性単量体の種類としては、種々の少なくとも1個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能性不飽和化合物やシアヌル酸又はイソシアヌル酸骨格を有する多官能性不飽和化合物を用いることが実施例4～5より分かる。更に、ポリオルガノシロキサン系ゴムとアクリルゴムとの量比は、幅広い範囲で着色性が良好となることが実施例6～7より分かる。

【0085】 実施例8

実施例1における重合とほぼ同様の重合を実施し、複合ゴムにグラフトするメチルメタクリレートの量のみを変えたグラフト共重合体を製造した。すなわち、複合ゴムにグラフトさせるメチルメタクリレートを15部に減量した。その他の条件は、実施例1と同様とした。

【0086】 なお、このようにして製造されたグラフト共重合体50部と、ポリメチルメタクリレート重合体（アクリベットVH、商品名、三菱レイヨン（株）製）50部とを混合し、実施例1と同様の操作に依り、全光線透過率・ $L^*a^*b^*$ の測色およびアイゾット衝撃強度を測定したところ、それぞれ、78%；14.2, 1.2, -0.2；6.8kg \cdot cm/cmであった。

【0087】

【表1】

17

18

表 1

実施例No	PMDS -1 (部)	多官能性単量体		アクリルゴム		全光線 透過率 (%)	着色性 L ^a a ^a b ^a	アイソット 衝撃強度 1/8" 23℃ (kg·cm/cm)
		種	量 (部)	ブチル (部)	アクリル (部)			
実施例 2	84	アクリル	1.5	23.5	1.5	68	20.3 2.0 -0.6	7.6
〃 3	76	〃	3.0	24.5	0.5	72	18.2 2.1 -0.7	8.3
〃 4	84	トリブチル	1.5	〃	〃	61	19.6 2.5 -0.3	7.9
〃 5	84	1,3-ブチレンジオキサイド	1.5	〃	〃	58	20.1 1.8 -0.4	7.4
〃 6	33	アクリル	0.6	39.2	0.8	78	17.2 1.6 -0.3	7.0
〃 7	130	〃	2.4	9.8	0.2	60	19.8 2.8 -0.8	9.4
比較例 1	86	-	-	24.5	1.5	43	26.8 4.8 -2.6	8.5
〃 2	71	アクリル	4.5	〃	〃	48	23.5 3.7 -2.0	6.3

実施例 9

実施例 1 にて製造した PDMS-1 を 100 部採取し、攪拌機を備えたセパラブルフラスコの中に入れ、蒸留水 75 部を加え、窒素置換を行った後 50℃ に昇温し、アクリルメタクリレート 2.0 部および *t*-ブチルヒドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を添加した。ついで、硫酸第一鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.006 部、ロンガリット 0.3 部および蒸留水 10 部の混合液を仕込み、ラジカル重合させ、その後内温 60℃ で 1 時間保持

した。

【0088】次に、ブチルアクリレート 56.8 部、アクリルメタクリレート 1.20 部、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を 90 分間にわたって滴下し重合した。その後内温 60℃ で 1 時間保持し重合を完結した。

【0089】この複合ゴムにスチレン 11 部と *t*-ブチルヒドロパーオキサイド 0.10 部の混合液を 20 分間にわたって滴下し内温 60℃ で 2 時間保持し複合ゴムへのグラフト重合を完了した。スチレンの重合率は 99.3% でありグラ

19

フト重合体の数平均粒子径は $0.24\mu\text{m}$ であった。

【0090】このラテックスを5%濃度の塩化カルシウム水溶液中へ、ラテックスと水溶液との比率が1:2となるように40℃で添加し、その後90℃まで昇温し凝固した。冷却した後ろ過分離し、80℃で一晩乾燥し粉末状のグラフト共重合体を得た。

【0091】この乾燥されたグラフト共重合体を用いて、プレス成形機により1mm厚さの平板を製造し、全光線透過率を測定したところ、54%であった。

【0092】次いでこの複合ゴム系グラフト共重合体15.0部と、クロロホルム中25℃で測定した還元粘度(η_{sp}/C)が0.59dl/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル40部および荷重5kgで200℃でのメルトインデックスが30g/10分のポリスチレン45部およびカーボンブラック(キャボット社製、V-9、商品名)を0.5重量部を配合し、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を二軸押出機(ZSK-30型、ウエルナー&ファウドラー社製)に供給し、シリンダー温度270℃で熔融混練しペレット状に賦形した。得られたペレットを乾燥後、射出成形機(プロマツト175型、住友重機(株)製)に供給し、シリンダー温度280℃、金型温度80℃で射出成形し、1/8"の厚みを有した平板や、各種試験片を得た。これら試験片を用いて物性を評価した結果を表3に示した。

【0093】実施例10

*

表 2

20

*複合ゴムにグラフトさせるスチレンの量を31部としたことを除き、実施例9と全く同様にしてグラフト共重合体を作製した。このグラフト共重合体の全光線透過率は67%であった。

【0094】また、このグラフト重合体を使用したことを除き、実施例9と全く同様にしてポリフェニレンエーテル樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の物性の評価結果を表3に示した。

【0095】実施例11~16および比較例3~4

実施例9にて製造したPDMS-1を、表2に示した各種の多官能性単量体を用いて変性し、次いでブチルアクリレート、アリルメタクリレート、 t -ブチルヒドロパーオキシドの混合液を表2に示す量添加した。このようにして製造された複合ゴムに、メチルメタクリレート11部と t -ブチルヒドロパーオキシド0.10部の混合液を90分間にわたって滴下し内温60℃で2時間保持し複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られた各種グラフト共重合体の全光線透過率の測定結果を表2に示した。

【0096】また、これらのグラフト共重合体を使用したことを除き、実施例9と全く同様にしてポリフェニレンエーテル樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の物性の評価結果を表3に示した。

【0097】

【表2】

実施例No	PMSD -1 (部)	多官能性単量体		アクリルゴム		全光線 透過率 (%)
		種 類	量 (部)	ブチルアクリレート (部)	アリルメタクリレート (部)	
実施例11	100	アリルメタクリレート	2.0	56.8	1.2	52
〃 12	90	〃	5.0	〃	〃	50
〃 13	100	トリアリルシアレート	2.0	〃	〃	51
〃 14	100	1,3-ブチレンジメタクリレート	2.0	〃	〃	48
〃 15	33	アリルメタクリレート	0.6	77.4	2.6	71
〃 16	159	〃	3.0	39.2	0.8	46
比較例3	107	—	—	56.8	1.2	32
〃 4	71	アリルメタクリレート	4.5	〃	〃	37

【0098】

50 【表3】

表 3

実施例 No	着 色 性			アイゾット 衝撃強度 1/8・23℃ kg・cm/cm
	L* 明度指数	a* 赤緑色	b* 黄青色	
実施例 9	15.5	1.4	-1.3	22.6
〃 10	13.8	1.2	-1.0	18.7
〃 11	18.2	2.7	0.3	17.0
〃 12	19.9	2.8	0.0	16.5
〃 13	16.5	3.2	-0.2	17.2
〃 14	19.1	2.8	1.3	16.4
〃 15	17.2	2.4	-1.6	15.2
〃 16	18.9	3.0	0.7	19.3
比較例 3	25.2	0.4	-3.5	17.3
〃 4	23.3	1.6	-0.6	14.6

実施例 17～23 および比較例 5～6

重合度 700 のポリ塩化ビニル樹脂 90 部と実施例 1～7、比較例 1、2 で得たグラフト共重合体それぞれ 10 部とを混合して得られた混合物 100 部にジブチル錳マレエート 3 部、ブチルステアレート 1 部、ステアリルアルコール 0.5 部、カーボンブラック（キャボット社製、V-9）0.5 部を加え、ヘンシェルミキサーで 5

分間混合し、1/4" 角棒ダイスをつけた押出機を用いて 170℃ で押し出し、1/4" 異形押出棒を作成した。この棒に V ノッチをつけアイゾット衝撃試験を行い、表 4 に示す結果を得た。また、異形押出棒の着色性を測色試験機で測定し、表 4 に示す結果を得た。

【0099】

【表 4】

23

24

表 4

実施例 No	グラフト共重合体	着色性			アイゾット 衝撃強度	
		L* 明度指数	a* 赤緑色	b* 黄青色	23℃ kg·cm/cm	0℃ kg·cm/cm
実施例 17	実施例 1 で得た共重合体	11.4	2.4	0.7	115	29
" 18	" 2	12.3	2.2	-0.8	121	31
" 19	" 3	11.1	2.9	1.3	109	21
" 20	" 4	12.2	1.4	-0.9	116	30
" 21	" 5	12.5	3.0	0.8	108	21
" 22	" 6	10.8	0.4	-1.4	118	25
" 23	" 7	12.9	1.8	-1.2	123	30
比較例 5	比較例 1	21.7	0.7	2.9	120	28
" 6	" 2	12.0	3.3	0.9	35	11

実施例 24~33 および比較例 7~26

実施例 9、比較例 3、4 で得られたグラフト共重合体 20 部と、表 4 に掲載の熱可塑性樹脂 80 部およびカーボンブラック（キャブラック-V9、キャボット社製）0.5 部を配合し、二軸押出機（ZSK-30 型ウエルナー&ファウドラー社製）で押し後、射出成形機（ブ

ロマット 175 型 住友重機（株）製）を用いて各種試験片を得た。これらの試験片を用いて物性を評価した結果を表 5 に示した。

【0100】

【表 5】

表 5

実施例No	熱可塑性樹脂		グラフト共重合体		着色性			アイソット 衝撃強度 1/8" 23℃ kg·cm/cm
	種類	部	種類	部	L* 明度指数	a* 赤緑色	b* 黄青色	
実施例24	A S樹脂*1	80	実施例9の共重合体	20	16.5	-1.7	1.6	29
比較例7	"	"	"	"	22.5	-1.2	-1.0	31
実施例25	P P樹脂*2	"	実施例9の共重合体	"	21.2	2.7	0.3	9
比較例9	"	"	"	"	15.7	-2.1	0.0	10
実施例26	N Y 6樹脂*3	"	実施例9の共重合体	"	24.5	-3.2	-0.2	12
比較例11	"	"	"	"	23.9	1.4	-1.3	4
実施例27	P C樹脂*4	"	実施例9の共重合体	"	18.3	1.2	-1.0	43
比較例12	"	"	"	"	24.6	-2.6	0.3	8
実施例28	P B T樹脂*5	"	実施例9の共重合体	"	23.3	-2.8	0.4	8
比較例13	"	"	"	"	17.6	-3.2	-0.2	7
実施例29	P P S樹脂*6	"	実施例9の共重合体	"	21.9	-2.8	-1.3	5
比較例14	"	"	"	"	21.9	-0.4	-1.3	9
実施例30	"	"	"	"	18.5	1.3	-1.0	31
比較例15	"	"	"	"	25.4	2.7	0.3	29
実施例31	"	"	"	"	24.7	1.8	0.7	8
比較例16	"	"	"	"	17.7	1.1	-1.5	20
実施例32	"	"	"	"	24.9	-0.2	-1.0	22
比較例17	"	"	"	"	23.8	0.3	2.9	7

[0101]

[表6]

投5(つうぎょ)

実施例No	熱可塑性樹脂		グラフト共重合体		着色性			アイゾット 衝撃強度 1/8" 23℃ kg·cm/cm
	種類	部	種類	部	L*	a*	b*	
実施例30	P S樹脂*7	"	実施例9の共重合体	"	16.5	2.2	-1.0	12
比較例19	"	"	比較例3	"	23.4	1.4	-1.3	13
" 20	"	"	比較例4	"	22.2	-1.2	-1.0	5
実施例31	P E S樹脂*8	"	実施例9の共重合体	"	18.9	-2.7	0.3	12
比較例21	"	"	比較例3	"	24.8	2.8	0.0	13
" 22	"	"	比較例4	"	21.4	-3.2	-0.2	6
実施例32	P E I樹脂*9	"	実施例9の共重合体	"	16.5	2.8	-1.3	13
比較例23	"	"	比較例3	"	26.1	2.4	-1.6	14
" 24	"	"	比較例4	"	25.3	3.1	0.8	6
実施例33	混合樹脂*10	"	実施例9の共重合体	"	18.4	1.1	1.5	5
比較例25	"	"	比較例3	"	23.9	-0.5	1.2	7
" 26	"	"	比較例4	"	23.1	0.7	1.9	9

* 1)	ASS樹脂 (エスチレン)	新日鉄化学 (株) 製)	
** 2)	ポリブレン脂 (ノープレン)	MA R、三菱油化 (株) 製)	
*** 3)	ナイロン6樹脂 (UBEナイロン6 R、字部興産 (株) 製)		
**** 4)	ポリカーボネート樹脂 (ノバ樹脂 (タイフックス7022 A R、三菱化成 (株) 製)		
***** 5)	ポリブチレン樹脂 (フタレフ (ライオン R4(GF40%) R、フイリット P B T N1000 R、三菱レイヨン (株) 製)		
***** 6)	ポリフェニル樹脂 (フタレフ (ライオン R4(GF40%) R、フイリット P B T N1000 R、三菱レイヨン (株) 製)		
***** 7)	ポリフェニル樹脂 (フタレフ (ライオン R4(GF40%) R、フイリット P B T N1000 R、三菱レイヨン (株) 製)		
***** 8)	ポリエーテル樹脂 (フタレフ (ライオン R4(GF40%) R、フイリット P B T N1000 R、三菱レイヨン (株) 製)		
***** 9)	ポリエーテル樹脂 (フタレフ (ライオン R4(GF40%) R、フイリット P B T N1000 R、三菱レイヨン (株) 製)		
***** 10)	ポリエーテル樹脂 (フタレフ (ライオン R4(GF40%) R、フイリット P B T N1000 R、三菱レイヨン (株) 製)		

实施例 34

テトラエトキシシラン２部、 γ -メタクリロイルオキシ
プロピルジメトキシメチルシラン０．５部及びオクタメ
チルシクロテトラシロキサン９７部を混合し、シロキサ
ン混合物１００部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸
及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを各々１部
溶解した蒸留水２００部を調製し、これに上記シロキサ
ン混合物１００部を加え、ホモキサーにて１０，００
０rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより２０

0 kg/cm² の圧力で乳化させ、オルガノシロキサン混合ラテックスを得た。このラテックスを、コンデンサー及び攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら 5 時間 80℃ に、次いで 48 時間 20℃ に保った後、水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスの pH を 7.5 に中和し、PDMS-2 を得た。得られたポリオルガノシロキサン系ゴムの重合率は 88.6% であり、ポリオルガノシロキサンゴムの数平均粒子径は 0.22 μm であり、ラテックス中の固形分 (ポリオル

29

ガノシロキサン系ゴム)の濃度は30.0%であった。

【0102】このPDMS-2を84部採取し、攪拌器を備えたセバラブルフラスコに入れ、蒸留水75部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温し、アリルメタクリレート1.5部及びtert-ブチルヒドロパーオキシド0.1部の混合液を添加した。次いで硫酸第一鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部及び蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合開始させ、その後内温70℃で2時間保持し変性ポリオルガノシロキサンゴムを得た。

【0103】次いでn-ブチルアクリレート24.5部、アリルメタクリレート0.50部、tert-ブチルヒドロパーオキシド0.2部の混合液を60分かけて滴下し、その後内温60℃で1時間保持して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取、複合ゴムの数平均粒径を測定したところ0.23μmであった。また、このラテックスの一部を乾燥して固形物を得、ゲル含量を測定したところ91.8重量%であった。

【0104】この複合ゴムラテックスに、メチルメタクリレート20部とtert-ブチルヒドロパーオキシド*

表6

	PDMS-1部	多官能性不飽和化合物		ポリブチルアクリレート系ゴムラテックス		複合ゴム	
		種類	量(部)	ブチルアクリレート(部)	アリルメタクリレート(部)	ゲル含量(%)	数平均粒径(μm)
実施例35	84	アリルメタクリレート	1.5	23.5	1.5	91.8	0.23
36	76	アリルメタクリレート	3.0	24.5	0.5	94.5	0.23
37	84	トリアリルアクリレート	1.5	24.5	0.5	96.8	0.25
38	84	1,3-ブチレンジアミン メタクリレート	1.5	24.5	0.5	94.1	0.24
39	33	アリルメタクリレート	0.6	39.2	0.8	94.5	0.30
40	130	アリルメタクリレート	2.4	9.8	0.2	92.0	0.22
41	86	———	———	24.5	1.5	91.5	0.23
42	71	アリルメタクリレート	4.5	24.5	1.5	96.5	0.22

実施例43

攪拌器を備えたセバラブルフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部を溶解した蒸留水195部を入れ、これにn-ブチルアクリレート97部、アリルメタクリレート3部及びtert-ブチルヒドロパーオキシド0.24部からなる混合液を加えて乳化させ、窒素置換後、60℃に昇温し、硫酸第一鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部及び蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合開始させ、その後内温70℃で2時間保持してポリn-ブチルアクリレート系ゴムラテック

30

*ド0.15部との混合液を90分かけて滴下し、その後、60℃で2時間保持して複合ゴムへのグラフト重合を行なった。メチルメタクリレートの重合率は99.5%であり、グラフト共重合体の平均粒径は0.24μmであった。得られたグラフト共重合体ラテックスを40℃で濃度5重量%の塩化カルシウム水溶液中へ、ラテックスと水溶液の比率が1:2になるように滴下し、90℃まで昇温することにより凝固、冷却後、分離し、80℃で一晩乾燥し、グラフト共重合体の乾粉を得た。

10 【0105】実施例35~42

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の製造：複合ゴム重合におけるPDMS-2の採取量、PDMS-2存在下で重合する多官能性単量体の種類及び量、n-ブチルアクリレートとアリルメタクリレートの添加量を表6に記載のとおりにした以外は実施例34と同様にして複合ゴムラテックスを得、これらを用いた以外は実施例34と同様にして複合ゴムへのグラフト重合を行ない、得られたラテックスを凝固、分離、乾燥してグラフト共重合体を得た。複合ゴムの数平均粒径とゲル含量を示す。

【0106】

【表7】

40 スを得た。

【0107】このポリブチルアクリレート系ゴムラテックス182部(固形分69部)と実施例34と同様にして得たPDMS-1の67部とを混合し、これを攪拌器を備えたセバラブルフラスコに入れ70℃に昇温し、これに硫酸第一鉄0.0013部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.004部、ロンガリット0.17部及び蒸留水5部の混合液を仕込み、次いでメチルメタクリレート20部とtert-ブチルヒドロパーオキシド0.1部との混合液を70℃で15分かけて滴下し、その後70℃で4時間保持してポリオルガノシロキ

31

サン系ゴムとポリブチルアクリレート系ゴムとの混合ゴムへのグラフト共重合体S-10のラテックスを得た。メチルメタクリレートの重合率は95.8%であった。このラテックスを塩化カルシウム1.5重量%の熱水300部中に滴下し、凝固、分離、洗浄した後75℃で16時間乾燥して乾粉98部を得た。

【0108】実施例44～50および比較例27～29重合度700のポリ塩化ビニル樹脂90部と実施例34～43で得たグラフト共重合体各々10部とを混合して得られた混合物100部にジブチル錫マレエート3部、*10

表7

	グラフト 共重合体	アイゾット衝撃 強度(kg-cm/cm)		測色 L'
		23℃	0℃	
実施例44	実施例34のもの	115	29	11.4
" 45	実施例35のもの	121	31	12.3
" 46	実施例36のもの	109	21	11.1
" 47	実施例37のもの	116	30	12.2
" 48	実施例38のもの	108	21	12.5
" 49	実施例39のもの	118	25	10.8
" 50	実施例40のもの	123	30	12.9
比較例27	実施例41のもの	120	28	21.7
" 28	実施例42のもの	35	11	12.0
" 29	実施例43のもの	29	10	22.4

表7の結果から、ポリオルガノシロキサン系ゴム成分ポリオルガノシロキサンゴム存在下で多官能性不飽和化合物を重合しなかったものである場合（比較例27）は、耐衝撃性に優れていてもカーボンブラックによる着色性が不良であることがわかる。また、ポリオルガノシロキサン系ゴムとポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴムとが複合化していない場合（比較例29）は衝撃強度も顔料着色性も低いことがわかる。また、ポリオルガノシロキサンゴムに対して多官能性不飽和化合物を15重量部を超えて用いると耐衝撃性が低下することがわかる。

【0110】これに比べて、本発明の熱可塑性樹脂組成

*ブチルステアレート1部、ステアリルアルコール0.5部、カーボンブラック（キャボット社製、V-9）0.5部を加え、ヘンシェルミキサーで5分間混合し、1/4"角棒ダイスをつけた押出機を用いて170℃で押し出し、1/4"異形押し棒を作成した。この棒にVノッチを付け、アイゾット衝撃試験を行ない、表7に示す結果を得た。また、この異形押し棒の着色性を測色試験で測定し、表7に示す結果を得た。

【0109】

【表8】

物は、優れた耐衝撃性と顔料着色性に優れていることがわかる。

【0111】

【発明の効果】本発明により、ポリオルガノシロキサンゴムを用いたグラフト共重合体の顔料着色性を大幅に改良でき、このグラフト共重合体の射出成形等の成形にあたって良好な着色成形物を得ることができた。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、優れた顔料着色性、耐衝撃性、良好な成形外観を与え、かつ成形性、流動性等に優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 51/08	L L T	7142-4 J		
71/12	L Q P	9167-4 J		

(72)発明者 伊藤 公一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内